BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

BIBROMPARACYMOLSULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER

UNIVERSITÄT FREIBURG

VON

EMIL MITTEIS AUS ZWICKAU.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. A. Claus im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Es ist mir eine besondere Freude, diesem hochverehrten Lehrer für die mir mit Rath und That gewährte Unterstützung hier meinen Dank aussprechen zu können.

Freiburg im August 1882.

D. V.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0119

Von Bibromderivaten des Cymols, welche die Bromatome im Benzolkerne enthalten, sind nach der Theorie vier isomere Verbindungen möglich. Es ist noch nicht sicher festgestellt, welche dieser Verbindungen bei der Einwirkung von Brom auf Cymol in der Kälte entsteht. Th. Meyer [1]) suchte durch das Studium der Nitroproducte darüber Aufschluss zu erlangen: Er fand, dass durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Bibromcymol ein Theil des letzteren in der Weise zweifach nitrirt wird, dass die Propylgruppe herausgeht und an deren Stelle ein Wasserstoffatom oder wahrscheinlicher die eine Nitrogruppe tritt. Aus der Analogie, welche dieses Binitrobibromtoluol mit α-Binitro- Chlor- und -Brom-Benzol zeigt, folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass in dem Bibromcymol sich je ein Bromatom in der Orthostellung zur Methyl- und Propyl-Gruppe befindet. Bei Annahme dieser Stellung der Bromatome sind theoretisch zwei isomere Sulfonsäuren zu erwarten, je nachdem die Sulfongruppe in die Orthostellung zur Methyl- oder Propyl-Gruppe tritt, wobei gleichgiltig ist, ob sich die beiden Bromatome zu einander in Ortho- oder Para-Stellung befinden. Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Bibromparacymol bei gewöhnlicher Temperatur

---

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1881.

entsteht nun nach Th. Meyer [1]) nur eine Monosulfonsäure. Sie zeigt insofern von den anderen Sulfonsäuren ein abweichendes Verhalten, als sie in Aether löslich ist. Diese Beibehaltung einer Eigenschaft des Kohlenwasserstoffes scheint auf ein Ueberwiegen seines Restes gegenüber der Sulfongruppe hinzudeuten und wird sich vielleicht auch bei den noch nicht bekannten Sulfonsäuren ähnlicher complicirterer Kohlenwasserstoffe finden. Mir war die Aufgabe gestellt, diese Sulfonsäure und ihr Verhalten näher zu untersuchen, insbesondere aber festzustellen, ob bei der Sulfonirung unter den angegebenen Umständen eine zweite isomere Säure entstehe, deren Baryumsalz leicht löslich sein würde, eventuell die günstigsten Verhältnisse zu deren Bildung festzustellen.

[1]) ibid.

Darstellung des Bibromcymol.

Zu derselben verwandte ich Paracymol (aus Kampher) von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, welches nach einmaliger Fractionirung den richtigen Siedepunkt von 174—175° C. besass; eine geringe Menge des Oeles ging vorher über, ebenso blieb ein wenig eines höher siedenden, braun gefärbten Zersetzungsproduktes im Kolben zurück. Die Bromirung und weitere Reinigung geschah nach dem von Claus und Wimmel[1]) angegebenen Verfahren, das ich jedoch gezwungen war, später etwas zu modificiren. Bei einem ersten Versuche trug ich 1150 Grm. Brom innerhalb 4 Stunden in 4 Kolben ein, die ein Gemisch von 460 Grm. Cymol und 46 Grm. Jod enthielten und in einer Kältemischung standen. Die Einwirkung äusserte sich sofort in bedeutender Erhitzung und Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach dem Eintragen des Broms liess ich die Kolben über Nacht stehen, um den Bromwasserstoff möglichst entweichen zu lassen. Obgleich die Reaction nach dem Eintragen des Broms zu Ende zu sein schien, so entwickelten sich doch am nächsten Morgen noch ziemliche Mengen von Gas; ob dasselbe nur gelöst oder durch Einwirkung des überschüssigen Broms auf den Wasserstoff der Seitenketten des Cymols erst entstanden, war nicht zu entscheiden. Das Gemisch wurde mit concentrirter Kalilauge ausgeschüttelt, wobei unter bedeutender Erwärmung Brom- und Jod-Dämpfe entwichen, wohl herrührend von zersetzten Verbindungen, welche das Brom und Jod in den Seiten-

[1]) Berichte der dtsch. chem. Gesellsch. 1880.

ketten enthalten. Ein Theil der letzteren dürfte übrigens gelöst bleiben, da die zum Ausschütteln verwandte Lauge mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff statt der gewöhnlichen Reactionen nur eine braune Färbung zeigte. Durch die nachfolgende Destillation mit Wasserdämpfen wird das vorher braune Oel bedeutend heller, und so zeitraubend diese Operation auch ist, so sollte sie doch nicht umgangen werden, da sie das nachfolgende Rectificiren über Aetzkali wesentlich erleichtert. Im Kolben blieb wenig dunkelbraunes Harz zurück — vielleicht ein Gemenge von Verbindungen, die in den Seitenketten mehrfach gebromt sind, — das nach sorgfältigem Trocknen in Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schieden sich beim allmähligen Verdunsten auf dem Boden kleine braune Körper ab, die man wohl für Krystalle halten konnte, die sich jedoch durch die Loupe betrachtet, als Oeltröpfchen herausstellten, wie sie auch als solche bei vorgeschrittener Verdunstung mit blossem Auge erkennbar waren. Selbst durch wiederholtes Lösen und Verdunstenlassen gelang es nicht, sie in polyëdrischen Gestalten abzuscheiden. Bei der nachfolgenden Rectification über Aetzkali genügte, im Widerspruche mit Wimmels Angabe, eine zweimalige Wiederholung bei Weitem nicht: Möglich, dass die Kältemischung sich gegen das Ende der Bromirung etwas erwärmt hatte und dadurch die Entstehung von Verbindungen mit bromirten Seitenketten begünstigt worden war. Dies dürfte auch die Ursache der geringen Ausbeute, ungefähr 33% der angewandten Menge Cymols, sein. Bei der Rectification über Aetzkali setzten sich am Kolbenhalse wasserhelle, nach Kampfer riechende Tröpfchen ab, die wohl Bromadditionsprodukte von gebildetem Terpentinöl oder Kampfer sind, die aus regenerirtem Cymol durch Aufnahme eines Moleküls Wasser entstehen könnte. Bei einer späteren Bromirung wurden die Kolben zur Erzielung einer besseren Ausbeute

in Eis gestellt, während das Brom durch eingesetzte Scheidetrichter zutropfte, sodass die Flüssigkeit im Innern sich nicht so sehr erhitzen konnte. Der entstandene Bromwasserstoff wurde durch Glasröhren in die Atmosphäre geleitet. Um an Zeit zu sparen, wurde die Destillation mit Wasserdämpfen weggelassen, dafür aber das Reactionsgemisch im Kolben mit Rückflusskühler einige Stunden mit concentrirter Kalilauge auf 150° C. erwärmt. Dadurch werden, unter Dunklerfärbung der Flüssigkeit, die an den Seitenketten halogenirten Verbindungen zerstört. Dass diese in ziemlicher Menge vorhanden sind, kann man aus dem dabei stark auftretenden characteristischen Geruche des Jodmethyls schliessen. Bei der früheren Rectification mit Aetzkali waren Verluste durch öfteres Springen der Fractionskolben beim Anwärmen und Erkalten unvermeidlich, da das schon wenig über 200° C. schmelzende Kali in diesem Zustande das Glas sehr angriff. Ausserdem muss, wie das Auftreten von Thymolgeruch beweist, ein weiterer Verlust an Substanz durch die Einwirkung des überschüssig vorhandenen Aetzkali auf die im Kern bromirten Verbindungen entstehen. Um beide Verlustquellen möglichst zu beseitigen, wandte ich später eine concentrirte wässerige Kalilauge statt des festen Aetzkali an. Nach dem Verdampfen des Wassers setzte sich unter diesen Umständen das zurückbleibende Kali in Folge der Bewegung der heissen Flüssigkeit in kleine Tropfen vertheilt, an den Wandungen des Kolbens fest, statt wie früher sich an einer Stelle des Bodens anzusammeln. Doch ist damit ein anderer Uebelstand verbunden: Das verdampfende Wasser condensirt sich am oberen Theile des Kolbenhalses, fällt später, nachdem inzwischen das Oel zu sieden angefangen hat, herunter und verursacht durch seine momentane Verwandlung in überhitzten Dampf ebenso unangenehme wie gefährliche Explosionen. Ich verfertigte

mir deshalb später kleine Gefässe zum Einhängen, indem ich einseitig zugeschmolzene Stücke von Glasröhren an Platindrähte anschmolz. Diese füllte ich mit wenig Aetzkali, das ich nach und nach, je nach dem Verbrauch zugab, und so lang mit der Flüssigkeit in Berührung liess, als das Destillat noch nicht farblos überging. Vermittelst dieser Einrichtung wurden die früher auf mechanischem wie chemischem Wege entstandenen Verluste, wenn auch nicht ganz beseitigt, so doch sehr vermindert. Merkwürdigerweise werden die Verbindungen, welche Jod enthalten, erst gegen das Ende und ziemlich schwierig zerstört. Es würde deshalb wohl rathsam sein, ohne Anwendung von Jod zu bromiren, umsomehr als andererseits Brom allein stark genug einzuwirken scheint. — Auch diese Portion musste wiederholt fractionirt werden. Ohne Anwendung von Aetzkali ist jedoch eine Reinigung gar nicht zu erzielen, die Flüssigkeit bleibt immer gelb, wenn sie auch noch so oft destillirt wird. Dabei wurde eine ziemliche Menge einer Flüssigkeit erhalten, die ohne Kali destillirt constant bei 265—269° C. siedete und welche ich deshalb anfänglich für ein isomeres Bibromcymol hielt. Die nach der Methode von Carius durch Erhitzen auf 210° C. ausgeführte Brombestimmung ergab jedoch, dass ein Gemenge vorlag. Durch wiederholtes Destilliren über Aetzkali gewann ich denn auch etwas Oel mit dem Siedepunkte 273—274° C., während der Rest zersetzt wurde.

Die Ausbeute betrug bei diesem Versuche erheblich mehr als beim ersten, nämlich ungefähr 440 Grm. von 393 Grm. Cymol.

Darstellung der Sulfonsäure.

Während Cymol sich mit englischer Schwefelsäure braun färbt, ist dies bei der Bromverbindung nicht der Fall, vielmehr muss man, um eine Einwirkung zu erzielen, schon

rauchende Säure anwenden. Meyer hatte ein Gemisch von gleichen Theilen krystallisirter und rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen. Es ging die Einwirkung dabei so langsam, dass für 50 Grm. Oel 8 Tage nöthig waren. Um die Reactionsdauer abzukürzen, erwärmte ich deshalb öfters auf dem Wasserbade. Das Oel färbt sich bald violett, und die Masse wird breiig von ausgeschiedenen Krystallen der Sulfonsäure. 50 Grm. des Kohlenwasserstoffes, versetzt mit einem Gemisch gleicher Gewichte Nordhäuser- und krystallisirter Schwefelsäure, häufig umgeschüttelt, waren nach drei Tagen verschwunden. Das Ende der Einwirkung ist wegen der dunklen Färbung nicht zu erkennen, das einzige Mittel, um zu sehen, ob noch unangegriffenes Oel vorhanden, ist, dass man mit einer, in eine Spitze ausgezogenen, Glasröhre etwas von der Oberfläche abhebt und dieses in ein grösseres Gefäss mit Wasser laufen lässt, das unveränderte Oel ist dann, je nach der Menge, entweder als irisirende Schicht auf der Oberfläche oder in Tröpfchen auf dem Boden, leicht zu erkennen. Zu bemerken ist, dass bei der Sulfonirung ein wenig Gas auftrat, das sich zwar schon durch den Geruch als schweflige Säure zu erkennen gab, ausserdem aber durch Leiten in eine Lösung von salpetersaurem Silber als solche bestimmt wurde. Der entstandene weisse Niederschlag verschwand beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silber, in wässerigem Ammoniak löste er sich ohne Rückstand. Die Prüfung auf Kohlensäure mit einer Lösung von Aetzbaryt ergab Abwesenheit derselben; denn der damit entstandene Niederschlag löste sich bei Zusatz von Wasser, brauste auch, nach dem Glühen mit Salpetersäure befeuchtet, nicht auf. Das Reactionsgemisch wurde langsam in eine Porzellanschale mit Wasser gegossen. Die Menge des letzteren kann beliebig gross sein, es ist nach meinen Versuchen durchaus nicht

nöthig, dass sie, wie Meyer behauptet, in einem gewissen Verhältnisse zur Säuremenge stehe. Stets scheidet sich beim Stehenlassen über Nacht, selten bedarf es einer längeren Zeit, am Boden eine schwarze kohlige Masse aus, in welcher sich, je nach Konzentration der Lösung, entweder dunkel gefärbte klinorhombische Prismen, oder lange dünne Blätter mit Verwachsungen unter einem Winkel von 60° befinden. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit von den Krystallen wurden diese über Asbest abgesaugt, zwischen Fliesspapier gepresst und durch Kochen mit Wasser von der geringen Menge anhaftenden schwarzen Harzes gereinigt, welches nur unverändertes Oel ist, das, wie aus der Färbung zu schliessen, wohl etwas von dem Farbstoffe gelöst enthält. Nach einmaligem Umkrystallisiren waren die Krystalle hellgelb und zeigten, conform mit Meyer's Angaben, einen Schmelzpunkt von 126° C. Durch öfteres Umkrystallisiren jedoch konnte ich denselben auf 142° C. erhöhen, während sie im Krystallwasser constant bei 117° C. schmelzen. Wenig über 142° C. erhitzt, zersetzt sich die Säure ohne vorher zu sublimiren. Das sich bildende weisse Destillationsprodukt schmilzt selbst bei 200° C. noch nicht. Die geschmolzene Säure bleibt sehr oft flüssig, selbst wenn sie bedeutend unter den Erstarrungspunkt abgekühlt wird, bei Berührung mit einem festen Gegenstande jedoch erstarrt sie momentan. Da die Mutterlauge noch einen beträchtlichen Theil der Säure, oft bis zur Hälfte der gesammten Ausbeute, enthält, so versetzt man sie zur Neutralisation der Schwefelsäure mit reinem kohlensauren Blei in geringem Ueberschusse. Selbst wenn so nur wenig Bleisalz der Sulfonsäure entsteht, ist doch ein mehrtägiges Auskochen des schwefelsauren Bleies in der Porzellanschale nöthig, da dasselbe sowohl Säure als auch insbesondere Bleisalz sehr festhält; im Kolben ist diese Operation wegen heftigen Stossens nicht gut ausführbar.

Obschon dieses Auskochen sehr zeitraubend ist, so gewährt es doch den Vortheil, dass ein Theil der färbenden Substanzen in den Niederschlag geht, so dass die vorher schwarze Flüssigkeit nach dem Filtriren nur noch dunkelbraun gefärbt ist. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, was längere Zeit geschehen muss, wird die geringe Menge des Bleisalzes zerlegt. Aus der vom entstandenen Schwefelblei abfiltrirten Lösung der freien Säure scheidet sich beim Eindampfen zuerst etwas Natrium- und Eisen-Salz in dünnen Blättchen aus, da das kohlensaure Blei im Handel nie absolut rein ist. Um diese von der Flüssigkeit zu trennen, decantirt man den grössten Theil und filtrirt den Rest nach vorherigem Verdünnen mit Alkohol, in welchem die Salze schwerlöslich sind. Aus der weiter eingedampften Lösung scheidet sich dann die Säure aus, deren Gesammtausbeute ungefähr 30% vom Gewichte des angewandten Bibromcymol's beträgt. Die Krystalle, bis 3 cm. Länge erreichend, gehören dem klinorhombischen Systeme an; Herr Prof. Groth in Strassburg ist mit deren genauerer krystallographischen Bestimmung beschäftigt und wird die Resultate in einer mineralogischen Zeitschrift veröffentlichen. Dieselben verwittern beim längeren Liegen an der Luft. Aus Wasser erhält man sie bei schnellem Auskrystallisiren in Tafeln, ebenso aus Aether, bei langsamem Krystallisiren in Prismen, manchmal sternförmig gruppirt. Die wasserfreie Säure löst sich in Aether schwieriger, als die wasserhaltige und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Aus verdünnter Salpetersäure erhält man sie in langen Krystallen, die aus dachziegelartig übereinander liegenden rhombischen(?) Blättchen bestehen. In verdünnter Schwefelsäure ist sie löslich, konzentrirte englische sowie rauchende entziehen ihr Krystallwasser, wodurch sie undurchsichtig weiss wird, und lösen sie erst beim Erwärmen. Letztgenannte Säuren fällen sie aus ihrer wässerigen Lösung als weisse kry-

stallinische Masse. Die flockenartigen Nädelchen, die durch Zusammenbringen einer konzentrirten Lösung von Sulfonsäure mit einer solchen von Chlorbarium, die jedoch verdünnt sein kann, sich bilden, gehen, wenn man sie stehen lässt, ebenso durch Umkrystallisiren, in Klinopinakoïde über.

Ausser dieser Säure war noch sehr wenig einer bei ungefähr 105° C. schmelzenden Substanz erhalten, von welcher jedoch der geringen Menge wegen nicht nachgewiesen werden konnte, ob sie eine Isomere sei; das Baryumsalz derselben krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei mit vorgelegter Silberspirale verbrannt, gaben:

1) 0,4123 Grm. durch Trocknen bei 133° C. entwässerter Säure;
   0,395 Grm. Kohlensäure = 0,1077 Grm. Kohlenstoff = **26,13**% C. und
   0,146 Grm. Wasser = 0,0162 Grm. Wasserstoff = **3,93**% H.
2) 0,394 Grm. wasserfreier Säure;
   0,410 Grm. Kohlensäure = 0,1118 Grm. Kohlenstoff = **28,37**% C. und
   0,1355 Grm. Wasser = 0,015 Grm. Wasserstoff = **3,82**% H.

Beide Verbrennungen gaben demnach bedeutend zu wenig Kohlenstoff, wie dies auch bei den Meyer'schen Analysen der Fall war, eine Monosulfonsäure verlangt: **32,26**% Kohlenstoff und **3,23**% Wasserstoff. Obgleich die Steigerung der Temperatur nur sehr allmälig vorgenommen und ein Schmelzen des chromsauren Bleies möglichst vermieden wurde, scheinen doch Theilchen unverbrannter Kohle vom Bleichromat eingehüllt worden zu sein. Wie schon Meyer bemerkte, zersetzt sich

die Säure im Anfange sehr schnell, gegen Ende dagegen ungemein langsam.

Die Brom- und Schwefelbestimmungen, nach der Methode von Carius ausgeführt, dagegen ergaben übereinstimmende Resultate. Dazu war ein 5stündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und einem Ueberschusse von salpetersaurem Silber auf 250—260° C. nöthig, während bei nur $3^1/_2$stündigem Erhitzen auf 240° C. 2,2% Brom und 2% Schwefel zu wenig erhalten wurden.

0,2871 Grm. bei 138° C. getrockneter Säure gab als direkten Niederschlag
0,2874 Grm. Bromsilber = 0,1223 Grm. Brom = **42,6**% Br, und in der abfiltrirten, stark salpetersauren Lösung mit Aetzbaryt
0,1715 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,0236 Grm. Schwefel = **8,204**% S.

Verlangt sind: **43,01**% Brom und **8,6**% Schwefel.

Bestimmung des Krystallwassers.

Die Säure gibt im Exsiccator über Schwefelsäure ihr Wasser nach längerer Zeit vollständig ab.

1) 0,326 Grm. sorgfältig zwischen Fliesspapier abgepresster Substanz wog nach dem Trocknen bei 133° C. 0,2982 Grm., hatte also 0,0278 Grm. Wasser = **8,54**% verloren.
2) 0,53 Grm. ebenso getrocknet wog 0,483 Grm., hatte demnach 0,047 Grm. Wasser = **8,9**% verloren.

Daraus ergibt sich ein Wassergehalt von 2 Molekülen, denn die Formel $C_{10}H_{11}Br_2SO_3H + 2H_2O$ verlangt **8,82**% H_2O.

Ausserdem wurden Analysen vom Baryum- und Natriumsalze ausgeführt, die auf diese Formel stimmende Resultate gaben (siehe weiter unten).

Da, wie schon erwähnt, bei der Sulfonirung auf dem Wasserbade die Menge des bei 105° C. schmelzenden Körpers eine sehr geringe war, so wurde ein

II. Versuch

bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Auf 80 Grm. Bibromcymol liess ich ein Gemisch von 110 Grm. krystallisirter und 30 Grm. rauchender Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln einwirken. Es waren 14 Tage nöthig, bis eine herausgenommene Probe keine Oeltröpfchen mehr zeigte. Das Reactionsgemisch wurde wie früher weiter behandelt, die ausgeschiedenen Krystalle über Asbest abgesaugt und zwischen Fliesspapier gepresst. Die Ausbeute an diesen direct erhaltenen Krystallen war, da ich wenig Wasser angewandt hatte, grösser als beim I. Versuche, dafür wurde aber natürlich entsprechend weniger aus der Mutterlauge erhalten. Nachdem aus derselben durch weitere Concentration noch etwas Säure gewonnen worden, verdünnte ich die syrupdicke Lösung, da sie nichts mehr auskrystalliren liess, mit Wasser und stellte durch Zusatz von Aetzbaryt das Baryumsalz dar. Die Krystalle zeigten die bekannten Formen. Nach dem Abpressen wurden sie in Wasser gelöst und so lange Schwefelsäure zugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Diese Fällung vollzieht zugleich eine Reinigung, da sie färbende Substanzen mit niederreisst. Wegen des hartnäckigen Festhaltens von Säure muss der Niederschlag lange ausgekocht werden. Die abfiltrirte Lösung wurde zur Krystallisation gebracht. Die ausgeschiedene Säure war die schon bekannte, während von der bei 105° C. schmelzenden Substanz eben so wenig als beim I. Versuche vorhanden war, dagegen ergab dieser die beste Ausbeute von der bekannten Sulfonsäure.

III. Versuch.

Zu diesem Versuch verwandte ich 60 Grm. krystallisirte und 140 Grm. rauchende Schwefelsäure, die ich auf 140 Grm.

Bibromcymol 6 Tage lang auf dem Wasserbade einwirken liess. Dabei war eine bedeutende Menge von Kohle und Harz entstanden. Ich schloss daraus, dass man bessere Ausbeute beim Arbeiten mit kleinen Portionen bekommt; wenigstens gilt dies von der Sulfonirung in höherer Temperatur. Es wurde versucht, die Farbstoffe durch Knochenkohle zu entfernen, doch gelingt dies nur zum Theil. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt dieselbe gar nicht ein, während beim Kochen heftiges Stossen eintritt.

IV. Versuch.

43 Grm. Bibromcymol wurden mit dem vierfachen Gewichte eines Gemisches von rauchender und wenig krystallisirter Schwefelsäure 21 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Da jedoch die Einwirkung nur eine sehr geringe war (wegen der geringen Menge von krystallisirter Säure, wie ich aus späteren Versuchen schliessen muss), so erhitzte ich noch 2 Stunden im Oelbade auf 107° C. Während im ersteren Falle nur eine geringe Einwirkung stattgefunden hatte, wurde durch letztere Manipulation die Sulfonirung sofort beendet. Die stark verkohlte Masse wurde in Wasser gegossen und wie früher weiter behandelt. Es krystallisirten Blättchen aus, die sich durch den Schmelzpunkt als die bekannte Sulfonsäure zu erkennen gaben. Bezüglich der bei 105° C. schmelzenden Säure war kein Fortschritt in der Ausbeute zu bemerken; ebenso wie bei den früheren, und im Voraus bemerkt, auch bei den folgenden Versuchen, waren nur Spuren davon vorhanden.

V. Versuch.

30 Grm. des Kohlenwasserstoffes wurden mit 100 Grm. Nordhäuser Schwefelsäure im Oelbade auf 110° C. erhitzt. Nach 11 Stunden war das Bibromcymol verschwunden.

VI. Versuch.

50 Grm. Oel wurden mit der doppelten Menge von Schwefelsäure ($^1/_2$ Nordhäuser, $^1/_2$ krystallisirte) mehrere Stunden im Oelbade auf 118° C. erhitzt. Die Verkohlung war hierbei bedeutend und stärker als bei den früheren Versuchen. Sie beginnt besonders, wie durch kleine Parallelversuche ermittelt wurde, bei 110° C.

VII. Versuch.

20 Grm. Bibromcymol endlich erhitzte ich mit der vierfachen Menge eines Gemisches von rauchender und krystallisirter Säure mehrere Stunden im Oelbade auf 130° C. Die Verkohlung war so stark, dass die Masse beim Herausnehmen fest wurde. Durch Auskochen mit Wasser gewann ich daraus die Säurelösung. Ein Versuch, die Säure mit Aether direkt aus dem Reactionsgemische auszuziehen, führte nur halb zum Ziele. Die obere ätherische Lösung ist braun gefärbt und enthält ausser dem grösseren Theile von der Sulfonsäure noch das Harz gelöst, welches durch Kochen mit Wasser abgeschieden wird. Ein Theil des Aethers nebst Sulfonsäure jedoch bleibt in der unteren Schicht. Dieser Versuch der direkten Ausziehung der Säure mit Umgehung der Ueberführung in das Bleisalz wurde angestellt, um das lange Auskochen zu vermeiden. Ein besseres Resultat ergab in dieser Hinsicht die Anwendung von Chlorbaryum: Zu der verdünnten, heissen Lösung des Reactionsgemisches wurde Chlorbaryumlösung im Ueberschusse gesetzt, der Niederschlag unter geringer Erwärmung sich absetzen lassen, und in der davon abfiltrirten Lösung das überschüssige Chlorbaryum mit Schwefelsäure gefällt. Aus der eingedampften, etwas Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit krystallisirte nur die Säure mit anfänglich 134° C. Schmelzpunkt, die durch Umkrystallisiren jedoch schliesslich bei 142° C. schmolz. Zwar muss auch dabei das schwefelsaure Baryum mch-

rere Male ausgekocht werden, doch ist diese Operation noch nicht so zeitraubend, als das Auskochen des schwefelsauren Bleies, während sie mit diesem die Annehmlichkeit der Entfernung von färbenden Substanzen gemeinsam hat.

Versuche zur Darstellung einer Disulfonsäure.

I. Versuch.

1 Grm. krystallisirter Sulfonsäure wurde im Oelbade mit rauchender Schwefelsäure 4 Stunden lang auf 130° C. erhitzt, die stark verkohlte Masse in Wasser gegossen, wie früher mit Chlorbaryumlösung versetzt und weiter behandelt. Aus der Lösung krystallisirte wieder die unveränderte Sulfonsäure aus.

II. Versuch.

0,9 Grm. wasserfreier Sulfonsäure wurde mit krystallisirter Säure wie oben erhitzt: Der Erfolg war derselbe.

Salze der Bibromparacymolsulfonsäure.

Natriumsalz.

Wurde durch Vermischen der concentrirten Lösungen von Säure und kohlensaurem Natrium dargestellt. Es krystallisirt in weissen keilartigen Blättern, die halbkugelförmig gruppirt sind. Wegen des dichten Aufeinanderlegens derselben beim Abpressen ist es schwer trocken zu bekommen. In heissem Alkohol und Aether ist es etwas löslich. Beim Erhitzen beginnt es sich über 300° C. zu bräunen.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd, chromsaurem

Blei und vorgelegter Silberspirale im Schiffchen verbrannt gaben:

1) 0,2831 Grm. wasserfreien Salzes 0,310 Grm. Kohlensäure = 0,0845 Grm. Kohlenstoff = **29,85** % C,
0,076 Grm. Wasser = 0,0084 Grm. Wasserstoff = **2,98**% H, der Rückstand, schwefelsaures Natrium, wog 0,0498 Grm. = 0,0161 Grm. Natrium = **5,7**% Na;
2) 0,376 Grm. wasserfreies Salz 0,417 Grm. Kohlensäure = 0,1138 Grm. Kohlenstoff = **30,27**% C,
0,098 Grm. Wasser = 0,011 Grm. Wasserstoff = **2,89**% H,
0,0658 Grm. schwefelsaures Natrium = 0,0213 Grm. Natrium = **5,67**% Na.
$C_{10}H_{11}Br_2SO_3Na$ verlangt: **30,46**% Kohlenstoff, **2,79**% Wasserstoff und **5,84**% Natrium.

Natriumbestimmung.

0,431 Grm. bei 150° C. getrockneten Salzes gab nach wiederholtem Glühen und Befeuchten mit Schwefelsäure

0,076 Grm. schwefelsaures Natrium = 0,0247 Grm. Natrium = **5,72**% Na; verlangt sind **5,84**% Na.

Bestimmung des Krystallwassers.

1) 0,2426 Grm. über Schwefelsäure von anhängendem Wasser befreiten Salzes wogen nach dem Trocknen bei 150° C. 0,2222 Grm., demnach betrug der Verlust an Wasser 0,0204 Grm. = **8,41**%.
2) 0,531 Grm. getrockneten Salzes wogen nach dem Erhitzen auf 150° C. 0,4871 Grm., der Verlust an Wasser = 0,0439 Grm. = **8,27**%.

Diese Zahlen stimmen auf 2 Moleküle Krystall-

wasser, denn die Formel $C_{10}H_{11}Br_2SO_3Na + 2H_2O$ verlangt **8,37**% Wasser.

Baryumsalz.

Dasselbe wurde auf zwei Weisen dargestellt, I. mit Aetzbaryt, II. mit Chlorbaryum. Bei Darstellung nach I. wurde der Ueberschuss des Aetzbarytes aus der kochenden Lösung durch Kohlensäure gefällt. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung krystallisirten farblose, rhomboëderartig gruppirte, wasserhaltige Blättchen aus, die sich überdeckten und desshalb leicht Mutterlauge eingeschlossen hielten. Sie sind von bedeutender Härte, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich. Beim Erhitzen werden sie infolge des Verlustes an Krystallwasser undurchsichtig weiss.

Bei Darstellung nach II. wurde Chlorbaryum zu einer concentrirten Lösung der Säure gebracht. Die entstandenen flockigen Nädelchen gingen beim Stehenlassen nach kurzer Zeit in Klinopinakoide über, die vom Chlorbaryum durch Auswaschen befreit wurden. Beim Erhitzen decrepitiren sie und werden nach dem Verluste des Krystallwassers rissig, indem sie lamellenartig parallel der Hauptachse zerfallen.

Bestimmung des Wassergehaltes.

I. Vom Baryumsalze aus Aetzbaryt.

Die Krystalle geben ihr Wasser schwierig und erst beim Erhitzen auf 235° C. vollständig ab. Wenig über 240° C. fangen sie an sich zu bräunen.

1) 0,968 Grm. zwischen Fliesspapier abgepressten Salzes wogen nach dem Erhitzen auf 235° C. 0,9117 Grm., hatten also 0,0563 Grm. Wasser = **5,82**% verloren.
2) 0,349 Grm. wogen nach dem Trocknen 0,3291 Grm., demnach betrug der Verlust an Wasser 0,0199 Grm. **5,7**%.

Daraus berechnet sich ein Wassergehalt von 3 Molekülen, denn die Formel $(C_{10}H_{11}Br_2SO_3)_2$ Ba + $3H_2O$ verlangt **5,79%** Wasser.

II. Vom Baryumsalze aus Chlorbaryum.

1) 0,437 Grm. wogen nach dem Trocknen 0,4124 Grm., hatten also 0,0246 Grm. Wasser = **5,63%** verloren.
2) 0,4954 Grm. wogen nach dem Trocknen 0,4674 Grm., es betrug demnach der Verlust an Wasser 0,028 Grm. = **5,68%**.

Der Wassergehalt dieses Salzes ist demnach derselbe wie der des mit Aetzbaryt dargestellten.

Von den anfänglich entstehenden flockigen Nädelchen, deren Verschiedenheit in der Krystallform vielleicht durch anderen Wassergehalt bedingt ist, konnte derselbe wegen zu grosser Löslichkeit beim Auswaschen nicht ermittelt werden.

Bleisalz.

Wurde erhalten durch Versetzen einer Säurelösung mit kohlensaurem Blei: Filtrirt man vom überschüssig zugesetzten Bleicarbonat ab, so krystallisirt das Salz schon aus ziemlich verdünnter Lösung in kleinen, gelblichweissen, undurchsichtigen, mikrokrystallinischen Gestalten, die strahlige Anordnung zu halbkugelförmigen Formen zeigen. Es ist in kaltem, wie in heissem Wasser schwer löslich.

Kalksalz.

Dasselbe wurde durch Neutralisation einer Sulfonsäurelösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden durchsichtigen Octaëdern des quadratischen Systems: Die Hauptachse derselben ist sehr verkürzt, ungefähres Achsenverhältniss: $^1/_{10}:4:5$. Die Ecken sind abgestumpft, wesshalb sie als rechteckige dünne Täfelchen erscheinen, die parallel den langen und kurzen Seiten gestreift sind. In kaltem Alkohol ist es

schwer, in heissem etwas leichter löslich, der Krystallwassergehalt konnte wegen zu geringer Quantität des Salzes nicht bestimmt werden.

Eisenoxydsalz.

Krystallisirt in wasserhaltigen klinorhombischen (?) Prismen mit abgestumpften Ecken, sehr verkürzter Hauptachse, wesshalb die Krystalle als Blättchen erscheinen. Ist löslich in verdünnter Schwefelsäure und in absolutem Alkohol. Nach dem Verluste des Krystallwassers werden die Krystalle porzellanartig und schmelzen über 360° C., vorher sich bräunend, indem kleine Nadeln als Destillationsprodukt sich bilden.

Nickelsalz.

Wurde durch Vermischen der concentrirten Lösungen von Säure und Nickelchlorür erhalten. Es krystallisirt in kleinen weissen Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich sind.

Kupfersalz.

Aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Säurelösung dargestellt, krystallisirt es in weissen Täfelchen.

Silbersalz.

Seine Darstellung geschieht durch Vermischen einer Lösung von Säure mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber. Nach kurzer Zeit scheiden sich lange, weisse, seidenglänzende Nadeln aus, die strauchförmig verzweigt sind. War die angewandte Säure rein, so färben sie sich erst nach mehrtägigem Stehen am Lichte etwas grau.

Fasse ich die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Versuche kurz zusammen, so ergibt sich,

dass bei der Sulfonirung, mag dieselbe bei Zimmertemperatur, auf dem Wasserbade oder auf dem Oelbade bei höherer Temperatur, bis 130° C., vor sich gehen, immer die eine Sulfonsäure in überwiegender Menge entsteht, während von der dabei entstehenden anderen Sulfonsäure (?) stets nur minimale Mengen erhalten werden. Möglich, dass das Resultat in Bezug auf die Ausbeute an letzterer bei noch höherer Temperatur ein besseres würde, dabei träte jedoch eine so starke Verkohlung ein, dass man mit sehr grossen Quantitäten von Bibromcymol arbeiten müsste. Das Verhalten desselben ist hierin ein von Cymol etwas abweichendes, insofern dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser auf dem Wasserbade, zwei isomere Sulfonsäuren liefert, deren Mengen ungefähr im Verhältnisse von 1:3 stehen.

Die Darstellung einer Disulfonsäure ist demnach auf die gewöhnliche Weise nicht möglich. Diese Beobachtung steht ganz im Einklange mit den stark sauren Eigenschaften der Monosulfonsäure. Es scheint, dass für die Homologen des Benzol's mit Seitenketten die Darstellung von Disulfonsäuren um so schwieriger wird, in je grösserer Menge diese am Benzolkerne vorhanden sind: So gelang Barth[1]) die Darstellung einer solchen vom Trimethylbenzol erst unter Zuhilfenahme von Schwefelsäureanhydrid.

Oxydation der Sulfonsäure.

Wimmel[2]) hatte bei der Oxydation des Bibromcymols mit Salpetersäure eine Bibromterephtalsäure und eine Bibromcymolsulfonsäure (ob Toluolpropion- oder Propylbenzoësäure ist noch nicht entschieden) erhalten, ausser-

[1]) Berichte der Wiener Academie 1882.
[2]) Inaug.-Diss. Freiburg 1880.

dem in geringer Menge eine Säure, wahrscheinlich Bibromtoluylsäure. Es war nun interessant, zu untersuchen, in welcher Weise sich die Sulfonsäure bei der Oxydation verhielte.

I. Versuch.

a) Im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure.

9,28 Grm. bei 133° C. getrockneter Säure wurde, in 2 Röhren vertheilt, mit geringem Ueberschusse von zur Ueberführung in die höchst oxydirte Säure nöthigen Menge Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. 4 Stunden lang im Explosionsofen auf 150° C. erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in beiden Röhren einige lange Nadeln ausgeschieden. Beim Oeffnen zeigte sich in der einen von geringerem Volumen ziemlicher Druck. Die Flüssigkeiten wurden mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, mit salpetersaurem Silber auf Brom geprüft: beide Körper waren jedoch nicht vorhanden. Der mit dem letzteren Reagens entstehende hellgelbe Niederschlag erwies sich durch seine Löslichkeit in Salpetersäure, wie auch in Ammoniak, als salpetrigsaures Silber. Die nach dem Eindampfen ausgeschiedene Krystallmasse war, wie aus dem veränderlichen Schmelzpunkte zu ersehen, ein Gemenge mehrerer Säuren und Salze der im Glase vorhandenen Alkalien. Sie wurde desshalb mehrmals mit Aether ausgezogen, wobei die Salze als weisse glänzende Masse von etwas zäher Beschaffenheit zurückblieben. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung blieben gelbe Nädelchen von warzenförmiger Gruppirung zurück, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurden. Sie zeigten den constanten Schmelzpunkt von 157° C. In Aether sind sie sehr leicht, in Alkohol und Wasser etwas weniger löslich. Auf Zusatz von Chlorbaryumlösung

erhält man nicht das Barytsalz wie von der Sulfonsäure, sondern es scheidet sich die Säure in weissen Flöckchen aus.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale im Schiffchen verbrannt, gaben:

0,2051 Grm. durch Trocknen bei 140° C. entwässerter Säure

0,1753 Grm. Kohlensäure = 0,0478 Grm. Kohlenstoff = **23,314**% C und

0,027 Grm. Wasser = 0,003 Grm. Wasserstoff = **1,46**% H.

Im Anfange verbrannte die Säure sehr leicht, gegen Ende aber sehr schwierig.

Bestimmung des Krystallwassers.

0,7423 Grm. zwischen Fliesspapier abgepresster Säure wogen nach dem Erhitzen auf 140° C. 0,7068 Grm., der Verlust an Wasser beträgt demnach 0,0355 Grm. = **4,38**%.

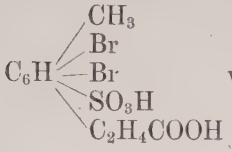
Von Säuren, welche entstehen könnten, sind sechs möglich:

I. Bibromsulfoparapropylbenzoësäure

C_6H (COOH, Br, Br, SO_3H, C_3H_7) verlangt:

C	=	29,85%
H	=	2,49 „
O	=	19,90 „
S	=	7,96 „
Br	=	39,80 „
		100,00.

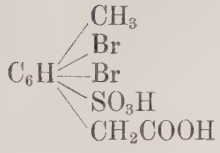
II. Bibromsulfoparatoluolpropionsäure



verlangt:

C	=	29,85%
H	=	2,49 „
O	=	19,90 „
S	=	7,96 „
Br	=	39,80 „
		100,00.

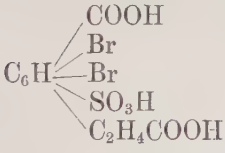
III. Bibromsulfoparatoluolessigsäure



verlangt:

C	=	27,83%
H	=	2,06 „
O	=	20,62 „
S	=	8,25 „
Br	=	41,24 „
		100,00.

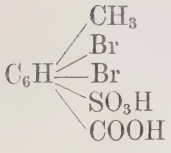
IV. Bibromsulfoparapropionbenzoësäure



verlangt:

C	=	27,78%
H	=	1,85 „
O	=	25,92 „
S	=	7,41 „
Br	=	37,04 „
		100,00.

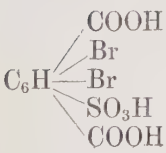
V. Bibromsulfotoluylsäure



verlangt:

C	=	25,67%
H	=	1,60 „
O	=	21,39 „
S	=	8,56 „
Br	=	42,78 „
		100,00.

VI. Bibromsulfoterephtalsäure



verlangt:

C	=	23,76%
H	=	0,99 „
O	=	27,72 „
S	=	7,92 „
Br	=	39,61 „
		100,00.

Vergleicht man die durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen mit den verlangten, so ist ohne Zweifel die Annahme einer

Bibromsulfoterephtalsäure

nöthig:

Berechnet:	Gefunden:
C 23,76%	23,314%
H 0,99 „	1,46 „

Und zwar entsprechen nach der oben gegebenen Wasserbestimmung die krystallwasserhaltigen Krystalle der Formel $C_6HBr_2(SO_3H)(CO_2H)_2 + H_2O$, welche **4,27**% H_2O verlangt; gefunden: **4,38**% H_2O.

Salze der Bibromsulfoterephtalsäure.

Kaliumsalz.

Wurde durch Vermischen der concentrirten Lösung von Säure mit solcher von kohlensaurem Kalium dargestellt. Beim Stehenlassen krystallisiren lange, feine weisse Nadeln heraus.

Natriumsalz.

Aus kohlensaurem Natrium auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, krystallisirt es nach einiger Zeit aus der Lösung in feinen, weissen, strahlig gruppirten Nadeln.

Silbersalz.

Stellte ich durch Vermischen der concentrirten Lösungen von Säure mit salpetersaurem Silber dar. Es krystallisirt in kleinen weissen Körnchen, die beim Erhitzen auf dem Platinbleche anfangs hellgelb, später bräunlich werden, schmelzen und unter Ausstossung von Bromdämpfen verpuffen. Nach einiger Zeit färbt es sich am Lichte etwas grau.

Baryumsalz.

Stellte ich dar, indem ich die Lösung der Säure mit Aetzbaryt im Ueberschusse versetzte und den letzteren in der kochenden Lösung durch Einleiten von Kohlensäure fällte. Beim Eindampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung krystallisirt das Baryumsalz in kleinen, gelblichen keilförmigen Körnchen aus.

Der Niederschlag von kohlensaurem Baryum muss wiederholt ausgekocht werden, da er von dem Salze der organischen Säure zurückhält.

Die Elementaranalyse des Baryumsalzes ergab folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale im Schiffchen verbrannt, gaben:

1) 0,2525 Grm. wasserfreies Salz 0,1614 Grm. Kohlensäure = 0,044 Grm. Kohlenstoff = **17,43** % C.
   0,0141 Grm. Wasser = 0,0016 Grm. Wasserstoff = **0,62** % H.
   0,1079 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,0634 Grm. Baryum = **25,12** % Ba.
2) 0,2745 Grm. wasserfreies Salz 0,177 Grm. Kohlensäure = 0,0483 Grm. Kohlenstoff = **17,59** % C.
   0,0175 Grm. Wasser = 0,0019 Grm. Wasserstoff = **0,71** % H.
   0,120 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,0706 Grm. Baryum = **25,714** % Ba.

$C_6HBr_2(SO_3H)(CO_2)_2Ba$:

	verlangt:	Gefunden:	
C	17,81 %	17,43 %	17,59 %
H	0,37 „	0,62 „	0,71 „
Ba	25,40 „	25,12 „	25,714 „

Ausser dieser als Bibromsulfoterephtalsäure nachgewiesenen Säure krystallisirten später aus der salpetersauren Lösung weisse seidenglänzende Nadeln mit etwas veränderlichem Schmelzpunkte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wurden sie rein erhalten, und schmolzen dann constant bei 132° C. In Alkohol und Aether sind sie löslich. Die nähere Untersuchung war wegen zu geringer Menge bei diesem Versuch nicht ausführbar, doch war dies der Fall beim nächsten Versuche, sowie beim Kochen der Sulfonsäure mit Salpetersäure, wobei sie in grösserer Menge erhalten wurden.

Aus der von diesen Krystallen abgegossenen Mutterlauge schieden sich grosse Krystalle, aus kleinen, sich überdeckenden, rhombischen Tafeln bestehend, aus, die sich durch den Schmelzpunkt als unveränderte Sulfonsäure erwiesen, ihre Menge betrug im Ganzen 3,65 Grm. auf wasserfreie Säure berechnet.

II. Versuch.

3 Röhren wurden mit je 3 Grm. krystallisirter wasserhaltiger Sulfonsäure und 30 Grm. Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. im Explosionsofen 8 Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Beim Erkalten hatten sich einige Nadeln ausgeschieden. In den Röhren war fast gar kein Druck. Die Flüssigkeit auf Brom und Schwefelsäure geprüft, ergab Abwesenheit derselben. Nachdem die Lösung in einer Schale concentrirt worden war, krystallisirten dieselben weissen Nadeln wie beim I. Versuche nur in grösserer Menge heraus, während ausserdem noch unveränderte Sulfonsäure vorhanden war. Die Nadeln schmolzen, nachdem die Sulfonsäure durch fractionirte Krystallisation davon entfernt worden war, bei 132° C.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd, Bleichromat

und vorgelegter Silberspirale im Schiffchen verbrannt, gaben:

1) 0,3813 Grm. wasserfreier, bei 120° C. getrockneter Säure
0,3982 Grm. Kohlensäure = 0,1086 Grm. Kohlenstoff = **28,49** % C,
0,0962 Grm. Wasser = 0,0107 Grm. Wasserstoff = 2,8 % H.

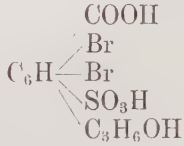
2) 0,538 Grm. wasserfreier Säure
0,5625 Grm. Kohlensäure = 0,1534 Grm. Kohlenstoff = **28,51** % C,
0,1254 Grm. Wasser = 0,0139 Grm. Wasserstoff = **2,59** % H.

Vergleicht man diese Zahlen mit den auf pag. 26 u. 27 bei der Zusammenstellung der Säuren als verlangt angeführten, so stimmen sie auf keine von diesen. Am nächsten kommen sie den für eine Bibromsulfoparatoluolpropionsäure (oder Bibromsulfoparapropylbenzoësäure, welche gleiche prozentische Zusammensetzung mit dieser hat) verlangten und zwar so, dass schon durch Eintritt eines Sauerstoffatoms in beide genannte Säuren, die Zusammensetzung derselben mit den gefundenen Resultaten im Einklange sein würde. Ich kam deshalb, mich der Beobachtung R. Meyers [1]) erinnernd, welcher bei der Oxydation von Cymolsulfonsäure mit Kaliumpermanganat eine Oxypropylsulfobenzoësäure erhalten hatte, auf den Gedanken, dass hier ebenso eine Hydroxylirung stattgefunden haben müsse, da nur in diesem Falle die Analysen Uebereinstimmung zeigten. Diese Beobachtung spricht, ebenso wie die von R. Meyer bei der Cymolsulfonsäure gemachte, gegen die geltende Regel, dass eine Hydroxylirung nur bei tertiären Wasserstoffatomen gelingt. Zieht man jedoch andererseits in Betracht, dass in der Cymolreihe

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1880.

vielfach Umlagerung der Propyl- in die Isopropyl-Gruppe Statt hat, dann würden diese Beobachtungen recht wohl mit der angeführten Regel im Einklange stehen und mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, dass hier eine solche Umlagerung Statt gefunden hat. Nach R. Meyers Beobachtung ist nicht anzunehmen, dass die Hydroxylirung im Kerne vor sich gegangen ist, und es würde darnach das Gleiche hier gelten.

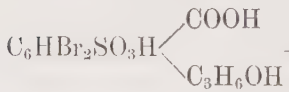
VII. Die Oxypropylbibromsulfobenzoësäure



verlangt:	gefunden:	
C = 28,71 %	28,49 %	28,51 %
H = 2,39 „	2,8 „	2,59 „

Bestimmung des Wassergehaltes:

0,7836 Grm. wogen nach dem Trocknen bei 120° C. 0,7244 Grm., demnach betrug der Wasserverlust 0,0592 Grm. = **7,554** %, dies würde **2** Molekülen entsprechen, denn die Formel:



+ 2H2O verlangt **7,93** % Wasser.

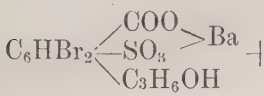
Baryumsalz der Oxypropylbibromsulfobenzoësäure.

Dasselbe wurde durch Uebersättigen der Säurelösung mit Aetzbaryt und Ausfällen des von letzterem zugesetzten Ueberschusses durch Kohlensäure in kochender Lösung dargestellt. Der Niederschlag von kohlensaurem Baryum ist lange auszukochen, da er Baryumsalz der organischen Säure festhält. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten

Lösung krystallisiren beim Konzentriren sehr dünne, deshalb irisirende Blättchen.

Wasserbestimmung:

2,206 Grm. dieser Krystalle wogen nach dem Trocknen bis zu constantem Gewicht 2,0767 Grm., demnach betrug der Verlust an Wasser 0,1293 Grm. = **5,86** %. Dies stimmt auf **2** Moleküle, denn die Formel:

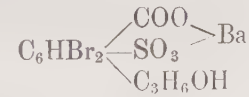


$+ 2H_2O$ verlangt **6,1** % Wasser.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegter Silberspirale im Schiffchen verbrannt gab:

1) 0,2879 Grm. wasserfreien Salzes
   0,2294 Grm. Kohlensäure = 0,0626 Grm. Kohlenstoff = **21,73** % C,
   0,0472 Grm. Wasser = 0,0052 Grm. Wasserstoff = **1,82** % H,
   0,120 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,0705 Grm. Baryum = **24,49** % Ba.
2) 0,241 Grm. wasserfreien Salzes
   0,190 Grm. Kohlensäure = 0,0518 Grm. Kohlenstoff = **21,49** % C,
   0,0403 Grm. Wasser = 0,0045 Grm. Wasserstoff = **1,86** % H,
   0,101 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,0594 Grm. Baryum = **24,65** % Ba.



verlangt:	gefunden:	
C : 21,7 %	21,73 %	21,49 %
H : 1,43 „	1,82 „	1,86 „
Ba : 24,77 „	24,49 „	24,65 „

3

b) Durch Kochen mit Salpetersäure.

10,98 Grm. wasserhaltige Sulfonsäure wurden mit 100 Grm. Salpetersäure von 1,12 sp. Gew. 30 Stunden lang im Kölbchen mit Rückflusskühler gekocht. Aus der eingedampften Lösung krystallirte nur unveränderte Sulfonsäure. Deshalb wurde mit Säure von 1,23 sp. Gew. noch 10 Stunden gekocht. Beim Erkalten war der ganze Inhalt des Kolbens eine von einem Punkte strahlig ausgehende krystallinische Masse von langen, weissen seideglänzenden Nadeln. In derselben waren noch einzelne durchsichtige Krystalle von unveränderter Sulfonsäure zu erkennen, die durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zuletzt gelöst wurden, während sich die sehr feinen Nadeln zuerst lösten. Dieselben schmelzen constant bei 132° C. und sind in Alkohol und Aether löslich. Durch den Schmelzpunkt sowohl als ihr Verhalten erwiesen sie sich als identisch mit den bei Versuch II durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre erhaltenen Krystallnadeln. Mit Chlorbaryumlösung geben sie nach kurzer Zeit dünne glänzende Blättchen, die in Wasser ziemlich löslich sind. Mit der Lösung von salpetersaurem Silber erhält man weisse Nädelchen.

Bestimmung des Wassergehaltes.

0,5998 Grm. abgepresster Säure wog nach dem Trocknen bei 140° C. 0,5529 Grm., demnach betrug der Verlust an Wasser 0,0469 Grm. = **7,828**%, dies stimmt auf die Formel:

$$C_6HBr_2SO_3H<\begin{matrix}COOH\\C_3H_6OH\end{matrix}+2H_2O$$

welche verlangt **7,93** % Wasser.

Die Elementar-Analyse führte zu folgendem Resultate:

Im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd, Bleichromat

und vorgelegter Silberspirale im Schiffchen verbrannt, ergaben:

0,2658 Grm. bei 125° C. getrockneter Säure
0,1292 Grm. Kohlensäure = 0,076 Grm. Kohlenstoff = **28,6** % C,
0,0605 Grm. Wasser = 0,0067 Grm. Wasserstoff = **2,53** % H.

Bestimmung von Brom und Schwefel.

Dieselbe wurde nach Carius durch 7stündiges Erhitzen von 0,436 Grm. wasserfreier Säure mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber auf 280° bis 285° C. im zugeschmolznen Rohre ausgeführt.

Erhalten wurde 0,407 Grm. Bromsilber = 0,1731 Grm. Brom = **39,7** % Br und nach Zusatz von salpetersaurem Baryum zu der filtrirten Lösung 0,228 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,0313 Grm. Schwefel = **7,15** % S.

Verlangt sind: **38,28** % Brom, **7,65** % Schwefel.

Baryumsalz.

Wurde mit Aetzbaryt wie die früher angeführten dargestellt. Krystallisirt in dünnen irisirenden Blättchen, die in Alkohol und Aether unlöslich sind. Beim Erhitzen geben sie leicht ihr Krystallwasser ab und sind dann sehr hygroskopisch.

Bestimmung des Wassergehaltes.

1,119 Grm. abgepressten Salzes wog nach dem Trocknen bei 150° C. 1,1123 Grm., der Verlust an Wasser betrug also 0,067 Grm. = **5,95** %, dies stimmt auf **2** Moleküle, da die Formel:

$$C_6HBr_2 \begin{matrix} COO \\ SO_3 \\ C_3H_6OH \end{matrix} > Ba + 2H_2O$$ **6,1** % Wasser verlangt.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegter Silberspirale im Schiffchen verbrannt, gaben:

1) 0,3224 Grm. wasserfreien Salzes
0,2524 Grm. Kohlensäure = 0,0688 Grm. Kohlenstoff = **21,35** % C,
0,0345 Grm. Wasser = 0,0038 Grm. Wasserstoff = **1,19** % H,
0,1351 schwefelsaures Baryum = 0,0794 Grm. Baryum = **24,63** % Ba.

2) 0,2923 Grm. wasserfreien Salzes
0,23 Grm. Kohlensäure = 0,0627 Grm. Kohlenstoff = **21,45** % C,
0,0305 Grm. Wasser = 0,0034 Grm. Wasserstoff = **1,16** % H,
0,1226 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,0721 Grm, Baryum = **24,67** % Ba.

Aus diesen Daten ergibt sich bei einem Vergleiche mit den pag. 33 gegebenen Zahlen die Identität dieser Säure mit der oben beschriebenen Oxypropylbibromsulfobenzoësäure.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bibromcymolsulfonsäure.

I. Versuch.

Ungefähr 1 Grm. wasserfreier Säure wurde mit geringem Ueberschusse von Phosphorpentachlorid im Kölbchen zusammengebracht, es zeigte sich jedoch weder bei gewöhnlicher noch bei Wasserbad-Temperatur eine Einwirkung. Das Gemisch wurde deshalb auf dem Oelbade bis zum Schmelzpunkte der Sulfonsäure (142° C.) erhitzt:

Unter Aufschäumen und Graufärbung der Masse trat lebhafte Gasentwickelung ein. Nachdem die Reaktion zu Ende, wurde wässerige Ammoniaklösung zugefügt und das Ganze durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Das herauskrystallisirende Gemisch wurde mit Aether ausgezogen. Der Auszug hinterlässt beim Verdunsten eine warzenförmige, körnige Masse, die in Alkohol löslich ist. Sie schmilzt bei ungefähr 235° C. unter Schwärzung. Wegen geringer Quantität wurde sie nicht näher untersucht, doch dürfte sie das Sulfamid sein.

Um zuerst das Sulfochlorid zu isoliren, wurde ein

II. Versuch

bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, indem 6 Grm. wasserhaltige Sulfonsäure mit reichlich 10 Grm. Phosphorpentachlorid (verlangt 3,07 Grm.) zusammengerieben wurden. Die Masse erwärmte sich und wurde breiartig, beim Erkalten jedoch wieder fest. Nachdem die Gasentwicklung zu Ende, wurde das Gemisch mit Aether ausgezogen. Aus diesem Auszuge krystallisirten Nadeln, die bei 127° C. unter Schwärzung schmolzen. Um etwa gelöstes Phosphorpentachlorid zu zersetzen, wurde die ätherische Lösung mit Wasser vermischt und auskrystallisiren lassen. Die nähere Untersuchung der Krystalle, vermuthlich das Chlorid, ist im Gange.

Versuche zur Darstellung der Wimmel'schen Toluyl(?)-Säure (Schmp. 180—200° C.)

Da mir noch etwas Bibromcymol zur Verfügung stand, führte ich einige Versuche aus, um die von Wimmel beim Kochen von Cymol mit Salpetersäure nebenbei erhaltene III. Säure in, zur näheren Untersuchung genügender, Menge zu erhalten. Da nach meinen Versuchen die Oxydation im zugeschmolzenen Rohre bedeutend

schneller vor sich geht, als durch Kochen im Kolben, auch weniger harzige Produkte liefert, die schwer zu entfernen sind, so führte ich meine Versuche nur nach ersterer Methode aus.

I. Versuch.

2 Grm. Bibromcymol wurden mit 65 Grm. Salpetersäure von 1,12 Grm. sp. Gew. 9 Stunden lang im Explosionsofen auf 150° C. erhitzt. In der Röhre, bei deren Oeffnen bedeutender Druck bemerkbar war, hatten sich zahlreiche weisse Nadeln ausgeschieden, fast nur aus Bibromterephtalsäure bestehend, deren Schmelzpunkt ich zu 344° C. bestimmte, wobei jedoch Bräunung eintrat. Die Trennung von der geringen Menge in dieser vorhandenen Bibromcymolsäure wurde durch kalten concentrirten Eisessig, der nur letztere löst, bewerkstelligt. Ausser den Nadeln war im Rohre noch ein gelber amorpher Körper von Linsengrösse vorhanden, der schon durch die Handwärme weich wurde und auf dem Wasserbade vollständig schmolz. In Aether ist er löslich und diese Lösung reagirt sauer. In Natronlauge, sowie kohlensaurem Natrium ist er unlöslich, selbst beim Erwärmen, wobei er sich durch die erstere roth färbt. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt er ruhig, ohne zu verpuffen. Die von den Nadeln abgesaugte Lösung wurde zur Trockne verdampft.

Der Rückstand zeigte Schmelzpunkte von 150° C. und 180—190° C. Er wurde ebenfalls mit sehr wenig concentrirtem Eisessig in der Kälte behandelt, um die Bibromcymolsäure, 150° C. Schmp., zunächst zu lösen. Die gesuchte Säure mit 180—190° C. Schmp. löst sich erst später, war jedoch bei diesem Versuche nur in sehr geringer Menge vorhanden, sodass eine eingehende Untersuchung damit nicht vorgenommen werden konnte. Die Oxydation war demnach bei diesem Versuche soweit ge-

gangen, dass sie fast nur Bibromterephtalsäure ergeben hatte. Deshalb suchte ich durch Aenderung der einzelnen Factoren, zunächst der Dauer der Einwirkung auf geringere Oxydation hinzuarbeiten.

II. Versuch.

4 Grm. des Kohlenwasserstoffes wurden mit 60 Grm. Salpetersäure von 1,12 sp. Gew. 6 Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Diesmal war der gelbe amorphe Körper (vielleicht eine nitrirte Carbonsäure) nicht vorhanden. Das zur Trockne verdampfte Gemisch wurde mit sehr wenig Wasser ausgezogen, wobei sowohl die Bibromterephtalsäure als auch die Bibromcymolsäure, als fast unlöslich, zurückblieben, während sich die Säure von 180—190° C. Schmp. löste. Durch wiederholtes Ausziehen nach vorherigem Verdampfen zur Trockne brachte ich Spuren gelöster Bibromterephtalsäure und Bibromcymolsäure ganz weg, doch war die Ausbeute an gesuchter Säure nicht merklich grösser. Es wurden deshalb die Versuchsbedingungen dahin abgeändert, dass eine verdünntere Salpetersäure in Anwendung kam.

III. Versuch.

4 Grm. Bibromcymol und 60 Grm. Salpetersäure von 1,06 sp. Gew. wurden 6 Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Das Gemenge, worin die Bibromterephtalsäure nicht mehr so überwog wie bei den früheren Versuchen, wurde wie oben weiter behandelt. Auch dieser Versuch lieferte die gewünschte Säure nur in unbedeutender Menge.

Da sowohl die Reactionsdauer als auch das oxydirende Agens bezüglich der Concentration, jedes für sich, verändert worden waren, ohne zum Ziele zu führen, so wurde ein letzter Versuch mit gleichzeitiger Aenderung beider Factoren gemacht.

IV. Versuch.

4 Grm. des Kohlenwasserstoffes wurden mit 60 Grm. Salpetersäure von 1,06 sp. Gew. 4 Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Doch ergab auch dieser Versuch die Säure in zu geringer Quantität.

Es scheint demnach, als ob, einmal begonnen, die Oxydation eines Moleküles Bibromcymol gleich bis zur höchsten Oxydationsstufe weiter geht. Vielleicht würden die intermediären Producte der Oxydation in grösserer Menge erhalten werden, wenn man den Kohlenwasserstoff in Lösung mit Oxydationsmitteln behandelte; leider fehlte mir zu weiteren Versuchen die Zeit.